

10/531208

Rec'd PCT/PTO 14 APR 2005

PCT/JP03/11137

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-300144
[ST. 10/C]: [JP2002-300144]

REC'D 17 OCT 2003

WIPO PCT

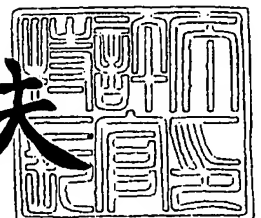
出 願 人
Applicant(s): 出光興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3081113

【書類名】 特許願

【整理番号】 IDK1433A

【提出日】 平成14年10月15日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1
東京工業大学内

【氏名】 上田 充

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 石井 宏寿

【特許出願人】

【識別番号】 000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086759

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200131

【ブルーフの要否】 要

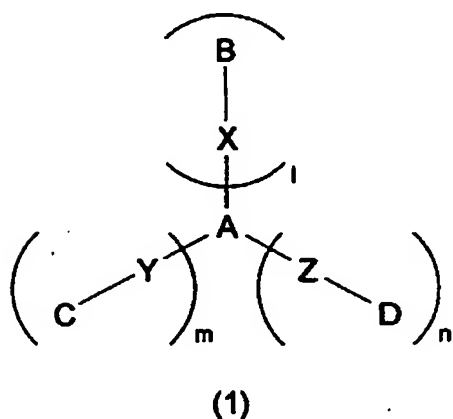
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトレジスト基材及びその組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。

【化1】

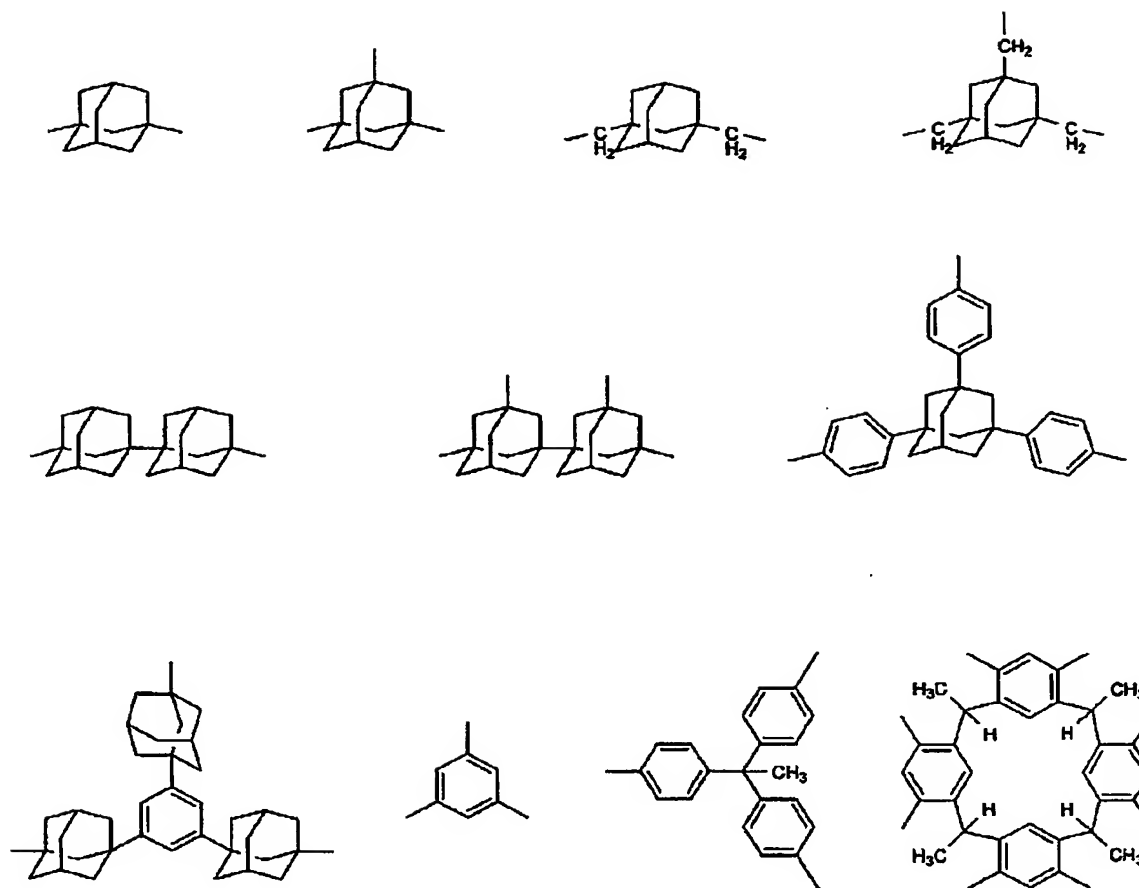


[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1、m及びnは、相互に独立な、 $1+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

【請求項2】 前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が2 nm以下である請求項1に記載のフォトレジスト基材。

【請求項3】 前記Aが、

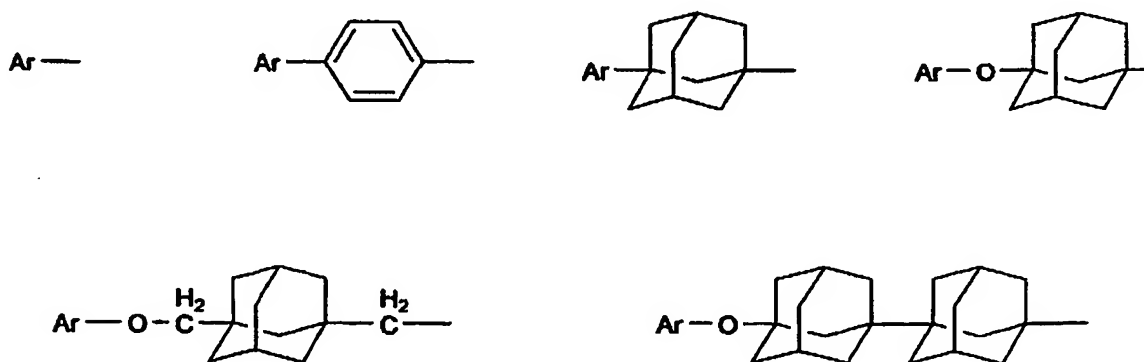
【化2】



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア
の作用に対し反応性を有する基、又は

【化3】



[Arは、RO—及び／又はROCO—(R、RO—及びROCO—は、極端紫

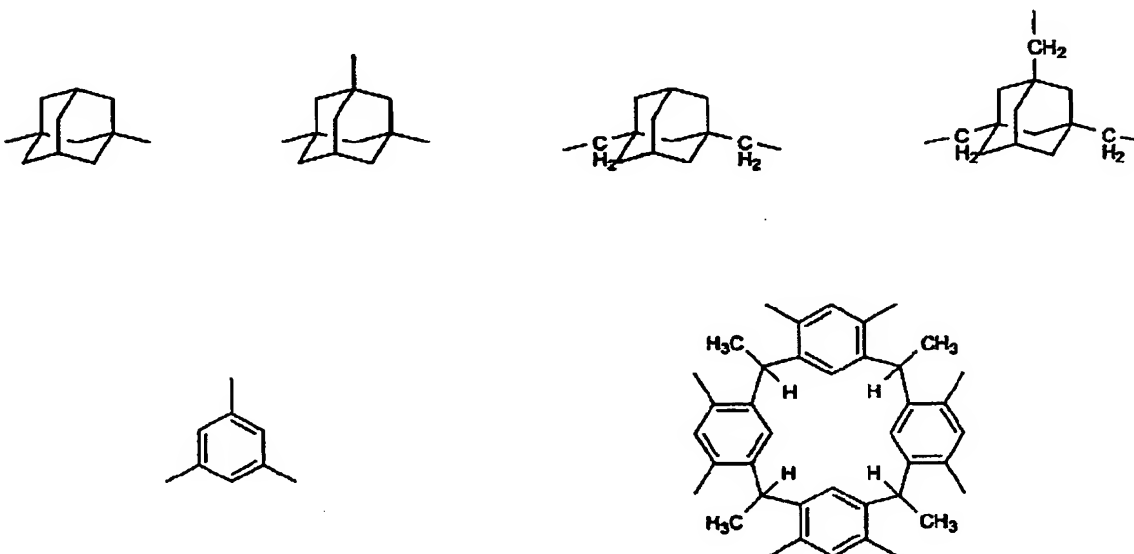
外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項1又は2に記載のフォトレジスト基材。

【請求項4】 前記Aが、

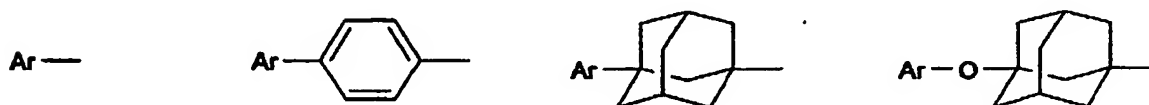
【化4】



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、又は

【化5】

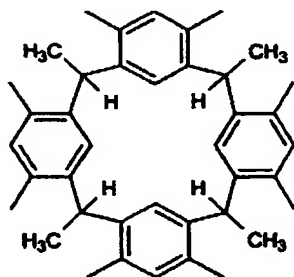


[Arは、RO-及び/又はROCO- (Rは、水素、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、
前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項3に記載のフォトレジスト基
材。

【請求項5】 前記Aが、

【化6】



で表される有機基であり、
前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシ
カルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピ
ラニル基又は1-テトラヒドロフラニル基であり、
前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項4に記載のフォトレジスト基
材。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載のフォトレジスト基材を
含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられるフォトレジス
ト基材、特に超微細加工用フォトレジスト基材及びその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

極端紫外光 (Extreme Ultra Violet、EUV) による光
リソグラフィーは、半導体等の製造において、高生産性の超微細加工方法として

有用である。また、極端紫外光による100nm以細、特に50nm以細の加工に対応したフォトレジストを開発することが求められている。

一方、これと同様のサイズの超微細加工が可能な方法として、電子線を用いる方法が知られている。しかし、この方法は、光リソグラフィーではないため、原理的に、生産性の点で極端紫外光による方法を上回ることは困難であった。

【0003】

極端紫外光による超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例えば、公知のKrFレーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学増幅型ポリヒドロキシスチレン系フォトレジストが挙げられる。このレジストでは、50nm程度までの微細加工が可能であることが知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかし、このレジストでは、極端紫外光による超微細加工の最大のメリットである50nm以細のパターンを作製すると、コントラストが低い、ラインエッジラフネスが大きい、レジスト感度が低い、レジストアウトガスが多い等の問題が生じてしまうため、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えなかった。このような背景から、より高性能の極端紫外光用フォトレジストを開発することが求められていた。

【0004】

この求めに応じ、他のレジスト化合物と比較して、光酸発生化合物が高濃度である化学増幅ポジ型フォトレジストを用いる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、この方法では、実施例において、ヒドロキシスチレン/スチレン/ｔ-ブチルアクリレートからなるターポリマー、全固形分中の少なくとも約5重量%のジ（ｔ-ブチルフェニル）ヨードニウムオルトトリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトレジストに関して、極端紫外光を用いた場合の感度やラインエッジラフネス、作成ライン幅等の具体的結果が例示されていなかった。従って、これらの結果については、ラインエッジラフネスの観点から、電子線を用いた場合で例示された100nmまでの加工が限界であると考えられた。

【0005】

【非特許文献1】

「次世代EUVL (Extreme Ultra-Violet Lithography) 技術調査研究」、平成12年度調査報告書
新エネルギー・産業技術総合開発機構委託事業

【特許文献1】

特開2002-055457号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、極端紫外光による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することを目的とする。

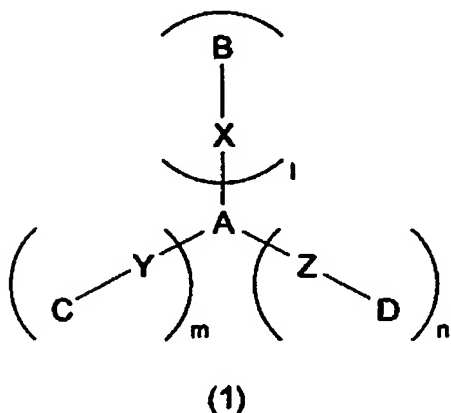
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一の態様によれば、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材が提供される。

【0008】

【化7】



【0009】

[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫

外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、 $l+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

【0010】

本発明の第二の態様によれば、上記のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物が提供される。

【0011】

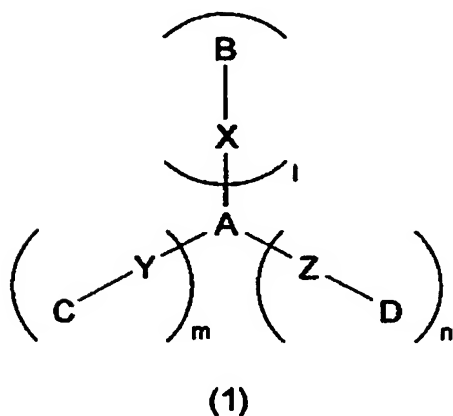
【発明の実施の形態】

以下、本発明のフォトレジスト基材について説明する。

本発明のフォトレジスト基材は、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなる。

【0012】

【化8】



【0013】

[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基

、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、 $l+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

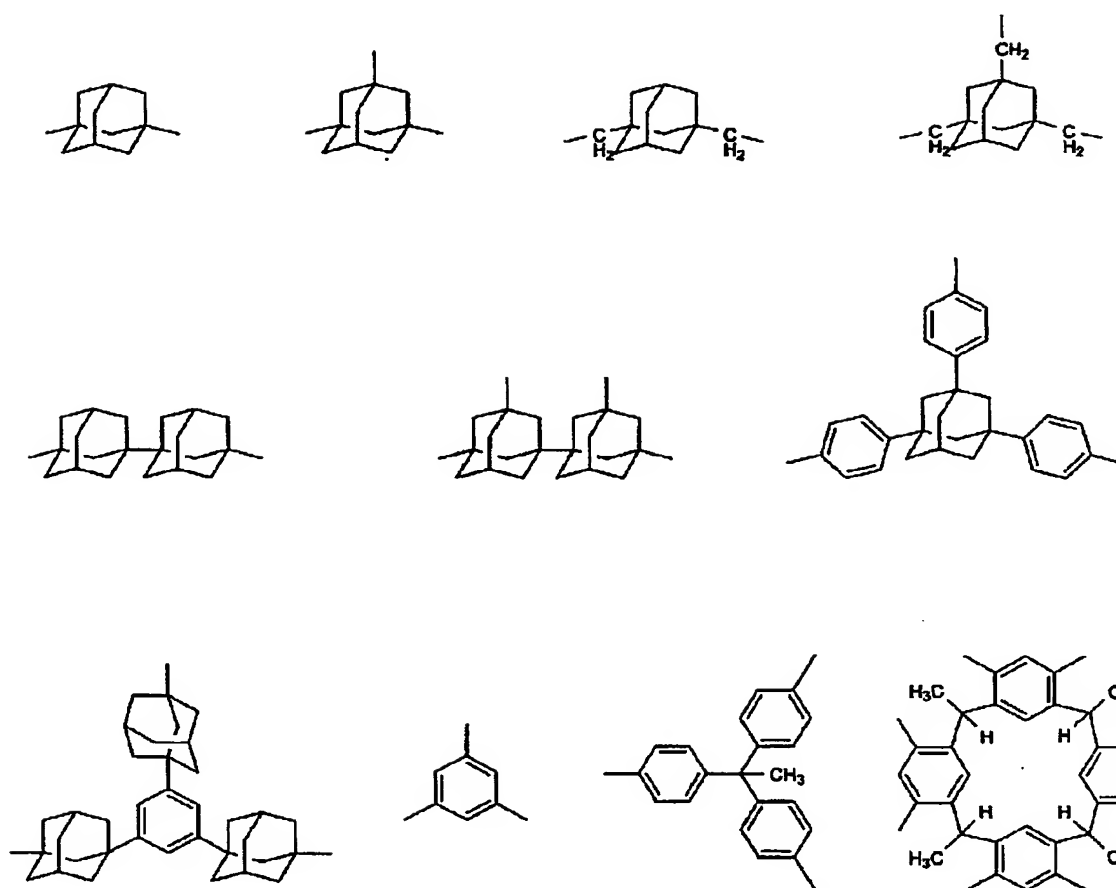
【0014】

中心構造Aにおいて、炭素数1～50の脂肪族基としては、例えば、メチル基、メチレン基、エチル基、ドデシル基等の直鎖状脂肪族基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の分岐状脂肪族基、シクロヘキシル基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ビアダマンチル基等の環状脂肪族基等が挙げられる。炭素数6～50の芳香族基としては、例えば、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、アルキル芳香族基等が挙げられる。これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基としては、例えば、アダマンチル基及びメチレン基、アダマンチル基及びフェニレン基を同時に含む基等が挙げられる。これらの基が繰り返された環状構造の有機基としては、例えば、カリックス-[4]-レゾルシナレン等のカリックスアレン類等が挙げられる。ヘテロ原子を有する置換基としては、例えば、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基等のアセタール基、カルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、t-ブチルエステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、イミド基、ピリジル基等が挙げられる。中心構造Aは、単一の上記有機基からなってもよく、また、同一又は異なる上記有機基が複数個結合した基からなってもよい。

【0015】

中心構造Aの具体例としては、以下に示す有機基が挙げられる。

【化9】



【0016】

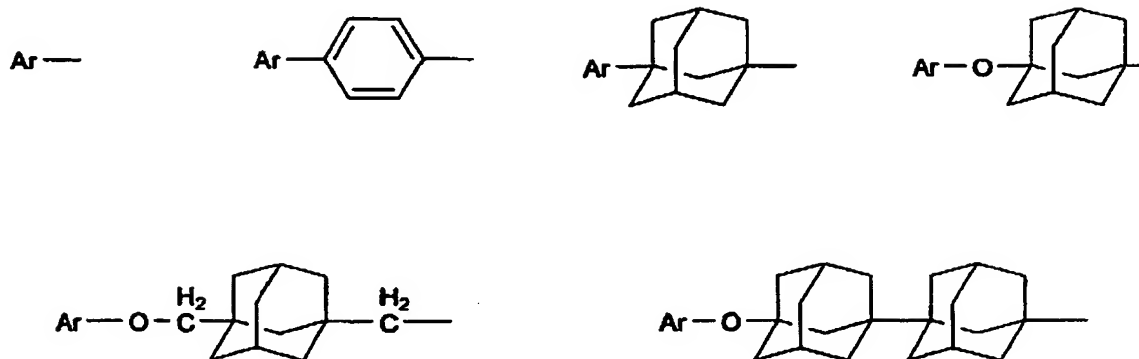
B～Dは、極端紫外光の照射により反応性を示す置換基（極端紫外光反応性基）、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらを含む置換基である。これら置換基B～Dにおいて、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、並びにヘテロ原子を有する置換基としては、中心構造Aと同様の基が挙げられる。また、分岐構造からなる置換基としては、例えば、デンドロンに代表される基が挙げられる。置換基B～Dの中心構造A上の置換位置は特に限定されない。

【0017】

置換基B～Dの具体例としては、以下に示す有機基、及び後述する極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基R

、RO-及びROCO-が挙げられる。

【化10】



[Arは、RO-及び／又はROCO- (R、RO-及びROCO-は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

【0018】

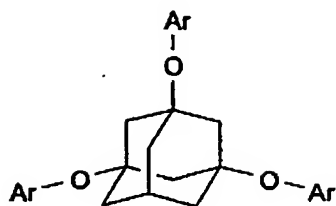
本発明で用いる化合物としては、具体的に、下記式(2)～(15)の化合物及びこれらの位置異性体等が挙げられる。

【0019】

【化 11】



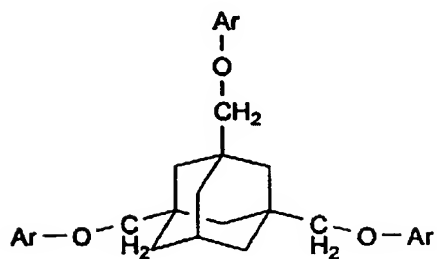
(2)



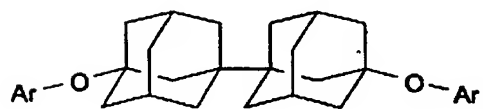
(3)



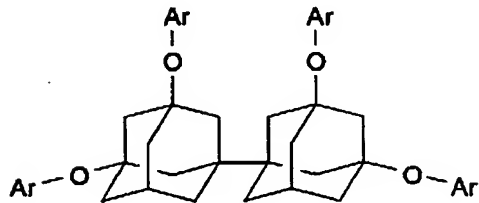
(4)



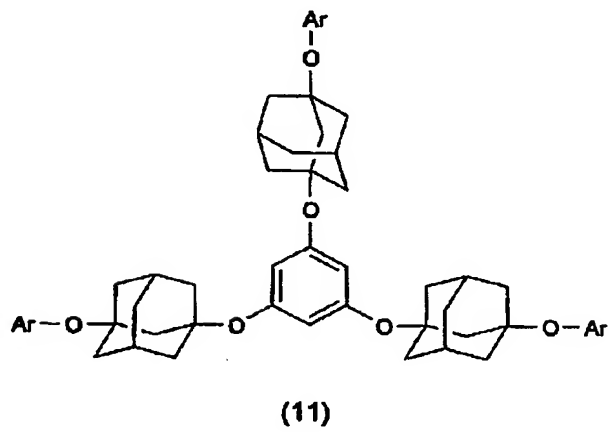
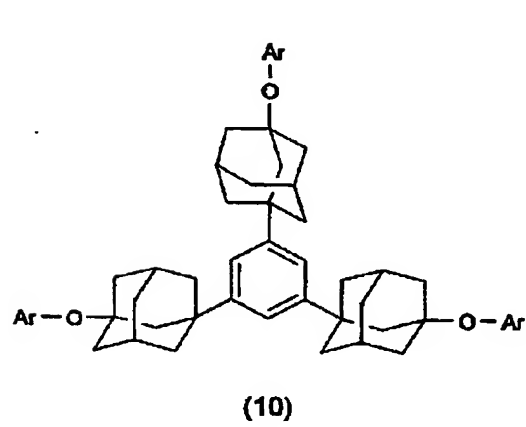
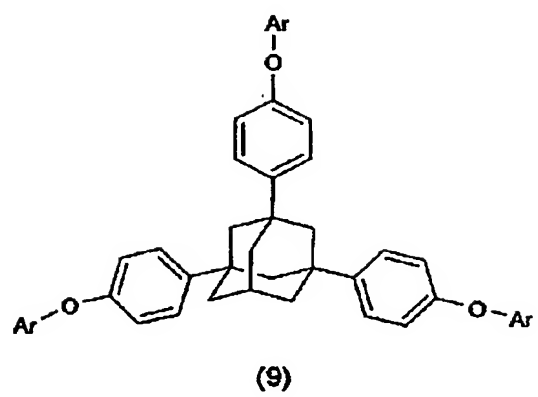
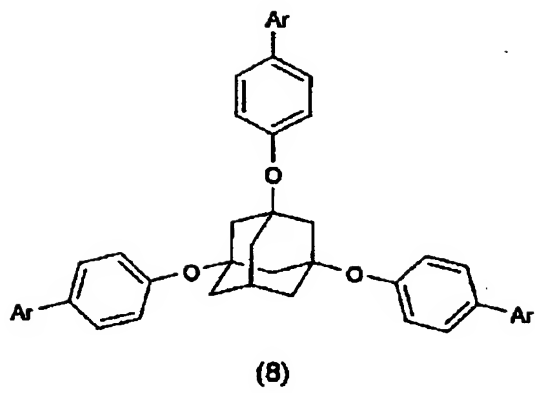
(5)

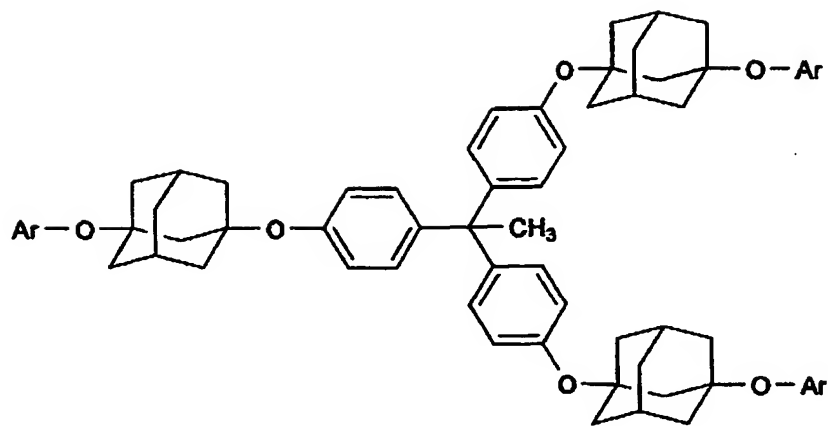


(6)

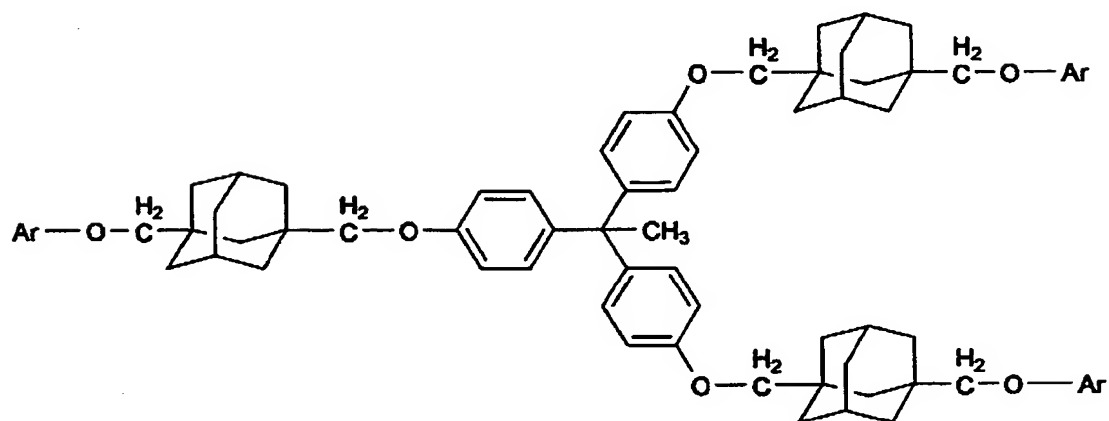


(7)

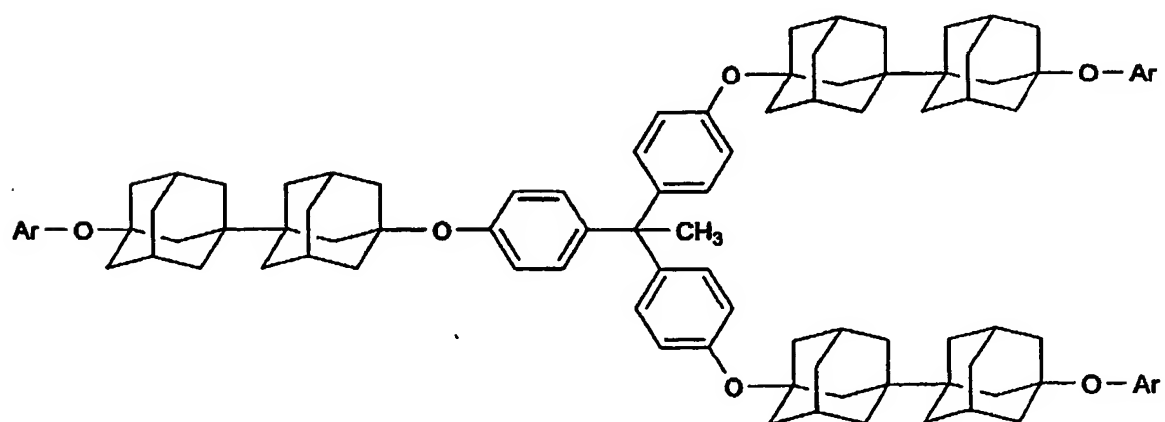




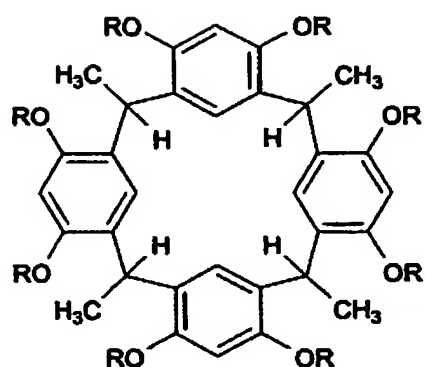
(12)



(13)



(14)



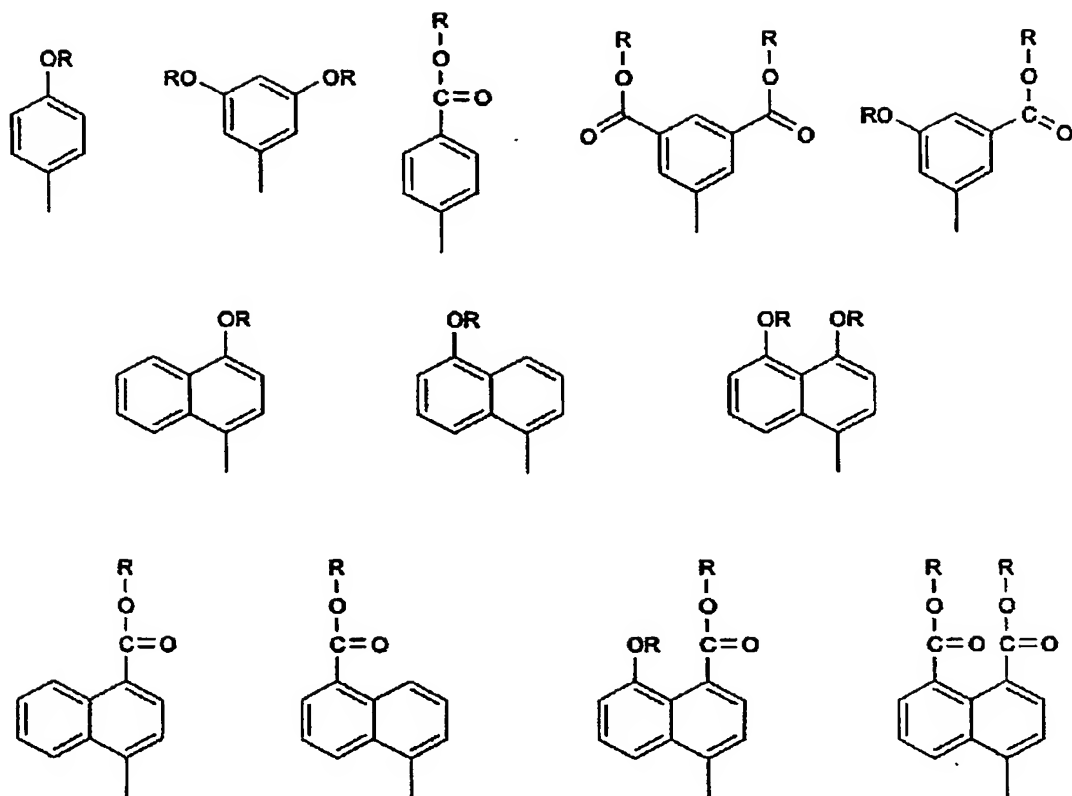
(15)

【0020】

上記式(2)～(14)において、置換基A_rは、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基R、RO-及びR₂OCO-（後述）を含んでいれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、以下に示す置換基及びこれらの位置異性の置換基等が挙げられる。置換基A_rは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0021】

【化 12】

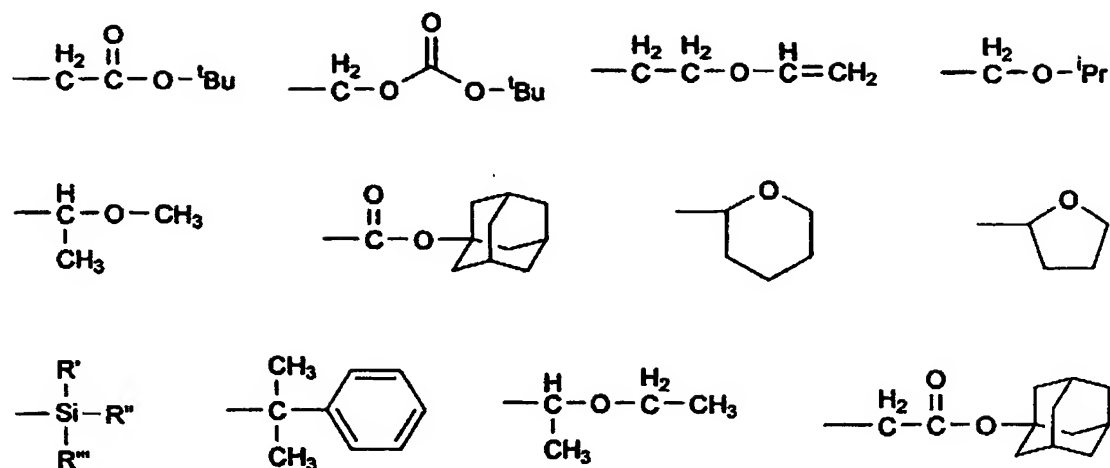


【0022】

上記式（15）及び上記置換基A_rにおいて、置換基R、RO-及びROCO-は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基であれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、Rとして例示すると、水素；tert-ブチル基、アダマンチル基等の三級炭化水素基；tert-ブトキシカルボニル基等の、RO-基が炭酸エステル基を構成する置換基；メトキシメチル基等の、RO-基がアセタール基を構成する置換基の他、Rとして以下に示す置換基等が挙げられる。置換基Rは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0023】

【化13】



〔式中、 R' 、 R'' 及び R''' は、相互に独立な、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基又は芳香族基である。〕

【0024】

本発明で用いる化合物は、好ましくは、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズより小さく、好ましくは、5 nm以下、より好ましくは2 nm以下である。

尚、平均直径は、半経験的軌道法プログラムパッケージMOPAC 97のAM1法で構造最適化を行って得られた構造で、その構造が占める空間のファンデルワールス半径基準の体積を真球と仮定した際の直径として定義される。

【0025】

本発明で用いる化合物は、公知の反応を組合せて合成することができる。このとき、化合物中に不純物等が含まれている場合には、公知の方法により、適宜分離、精製を行うことができる。

【0026】

このような化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光による超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

即ち、本発明で用いる化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件、通常は室温下において、上述したようにアモルファス状態となるため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強

度の点で好ましい。

また、上述の通り、本発明で用いる化合物は、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100 nm以下、特に50 nm以下のサイズにおいて求められているラインエッジラフネスの値よりも小さい。そのため、基材として用いると、極端紫外光による超微細加工の特徴である20～50 nmの加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを、2 nm、好ましくは1 nm以下に抑制することができる。

【0027】

このような化合物をフォトレジスト基材として用いる場合には、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。さらに、任意の置換基により複数を結合してなる化合物を一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0028】

本発明のフォトレジスト基材は、フォトレジスト組成物の一成分として使用することができる。

本発明の組成物は、上述した化合物からなるフォトレジスト基材を含む固形分と、この固形分を溶解するための溶媒とを含む液体状組成物である。本発明では、超微細加工を施す基板等に、フォトレジストを均一に塗布するため、液体状組成物にすることが必要である。

【0029】

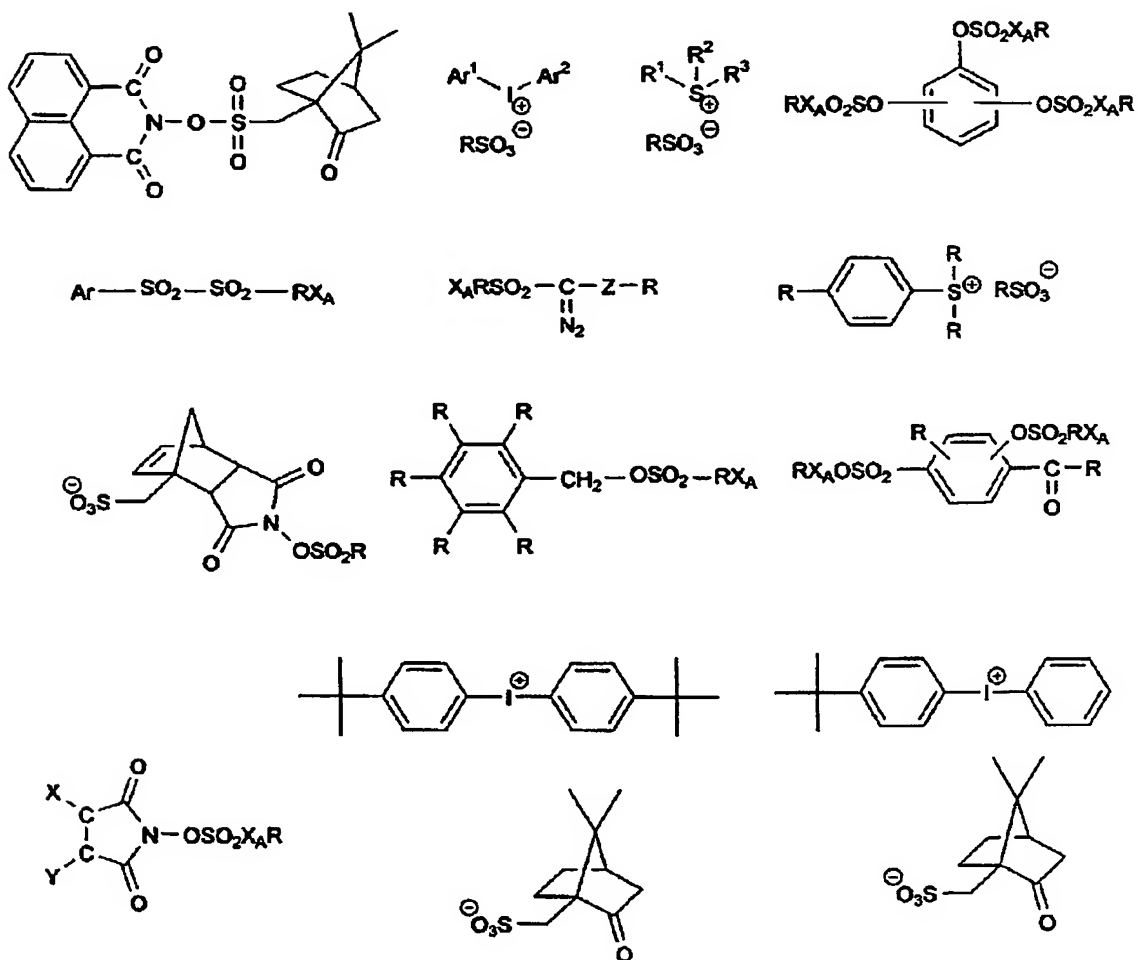
本発明の極端紫外光反応性基を含む基材には、極端紫外光に対して活性なクロモフォアが含まれており、単独でフォトレジストとしての能力を示すことができるため、固形分中に特に添加剤を加える必要はないが、フォトレジストとしての性能を増強させた方がよい場合や、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基を含む基材を用いる場合等には、必要に応じて、クロモフォアとして光酸発生剤(PAG)や光塩基発生剤(PBG)等を添加することができる。

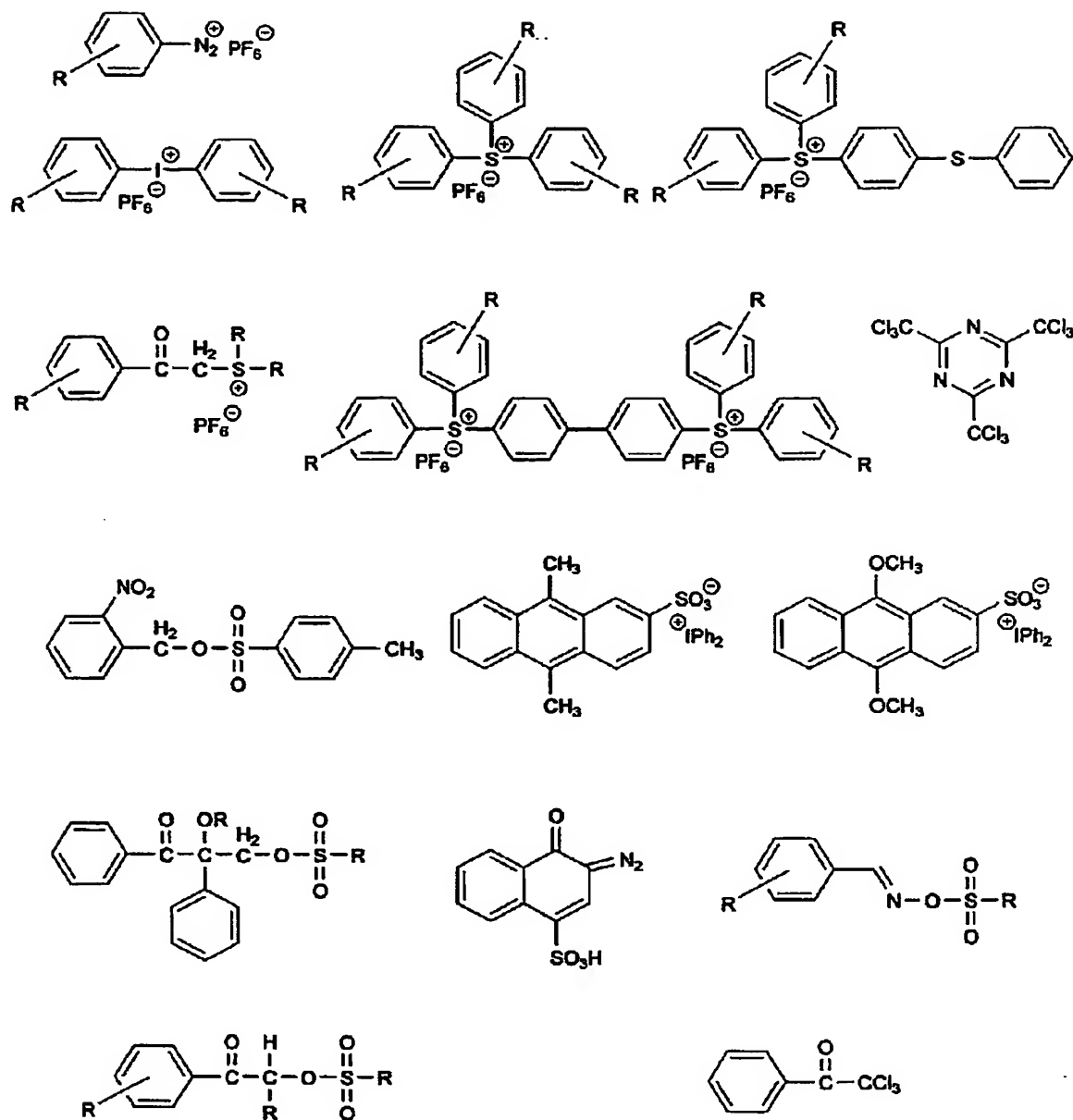
【0030】

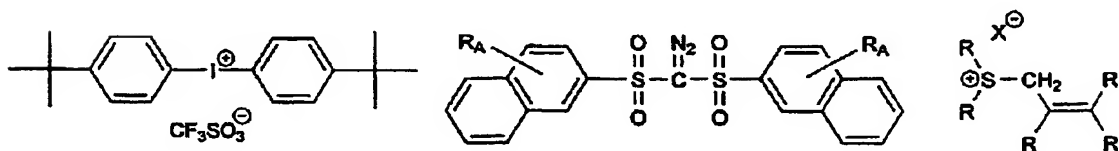
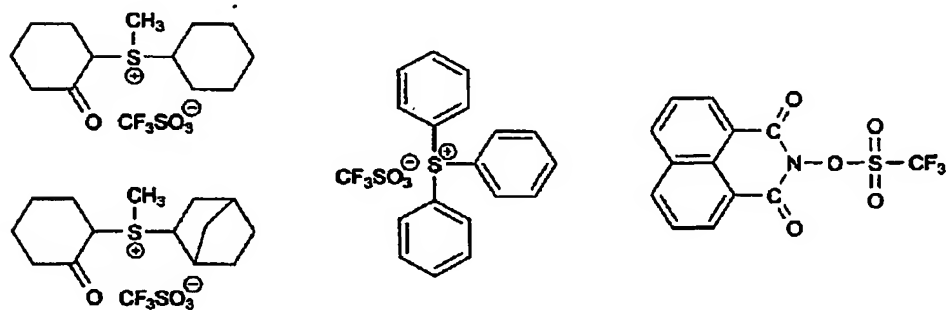
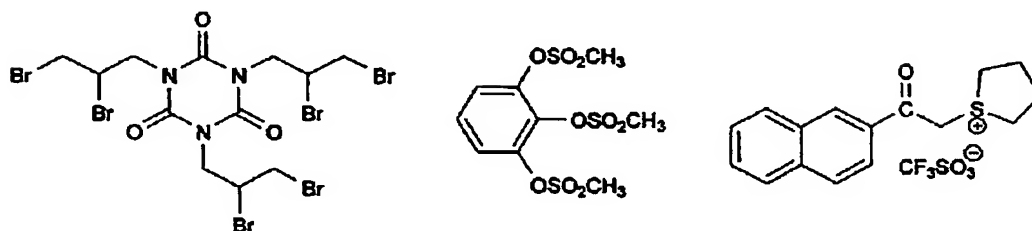
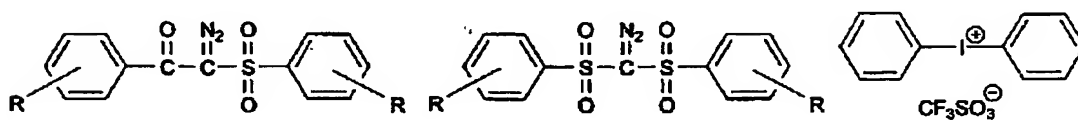
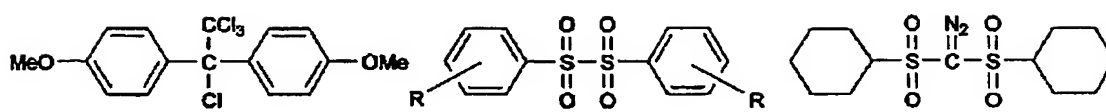
光酸発生剤としては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。

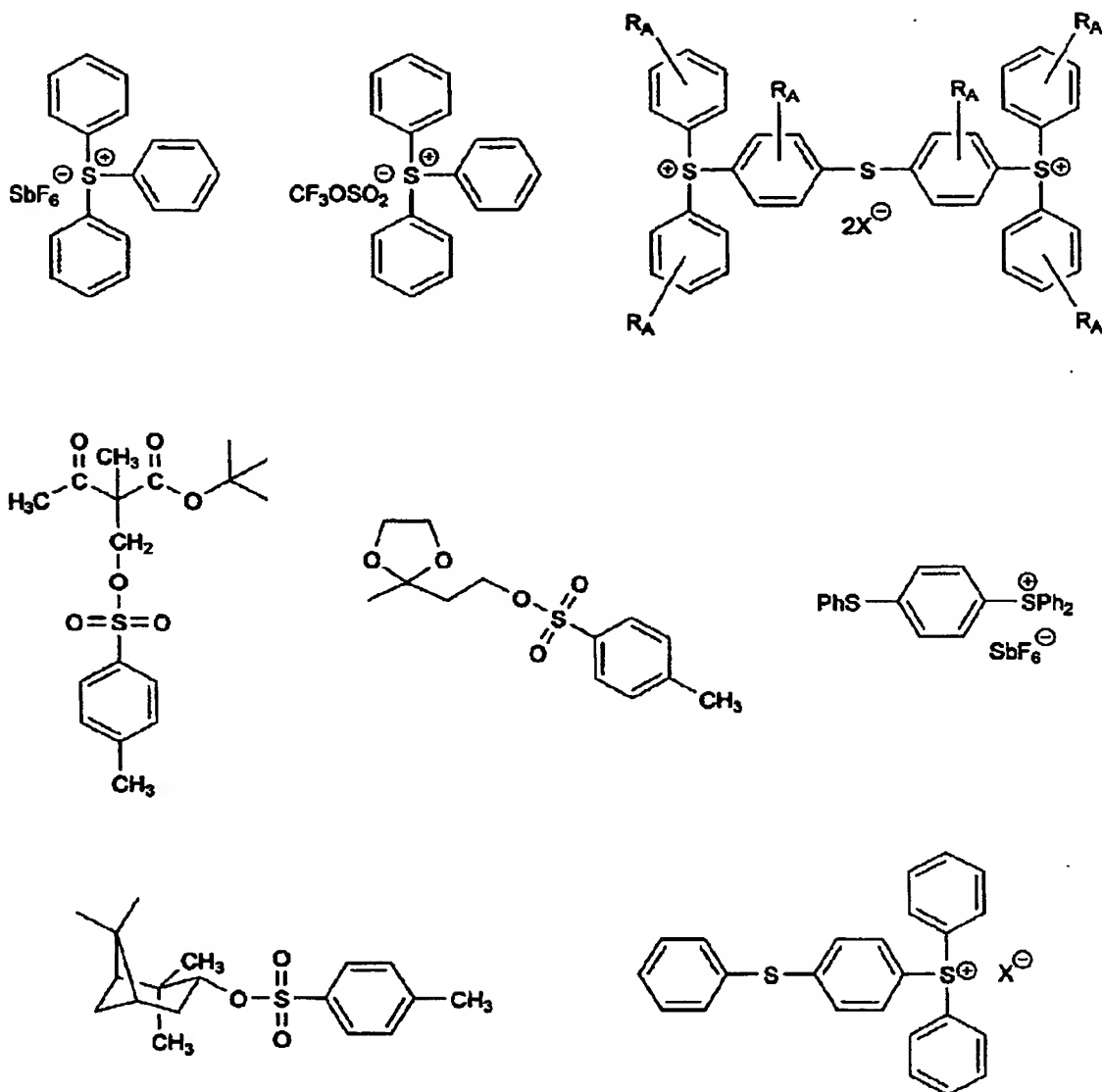
【0031】

【化14】







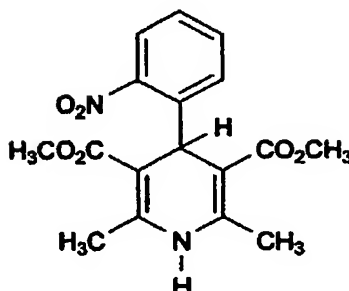
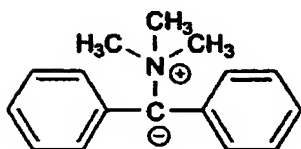
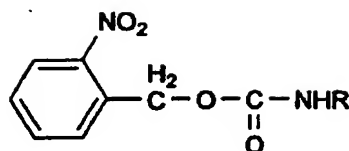
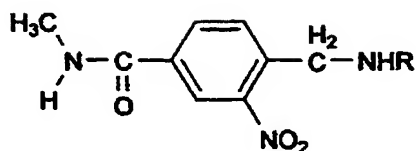


【0032】

光塩基発生剤としては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。

【0033】

【化15】



【0034】

本発明では、その効果を損なわない範囲で、光酸発生剤や光塩基発生剤以外に、さらに必要に応じて、水酸化テトラブチルアンモニウム及びその塩等の塩基、抗光条剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤、増感材、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加することができる。

【0035】

固形分中の各成分は、一種単独であってもよく、同一又は異なる機能を持つ成分の複数の混合物であってもよく、また、これら各成分の前駆体の混合物であってもよい。また、固形分の組成や固形分中の各成分の配合比については、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。一般的には、従来のフォトレジストと同様の配合比等にすればよい。

【0036】

溶媒としては、フォトレジスト用溶媒として一般に用いられているものが使用できる。具体的には、2-メトキシエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブ

エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類等が挙げられる。これらは、基材の溶媒に対する溶解度、製膜性等に応じて適宜選択することができる。

【0037】

組成物中の固形分の割合は、組成物の全重量の1～40重量%とするのが一般的である。ただし、この割合は、基材の種類に応じて適宜調節することができる。

【0038】

本発明の組成物は、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により、シリコンウエーハ等の基板上に均一に塗布される。塗布後は、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着層になるまで、例えば、80～160℃に加熱して乾燥するのが一般的である。ただし、加熱条件は、基材の種類等に応じて適宜調節することができる。

次に、フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板を、極端紫外光により、フォトマスクを通して露光し、フォトレジストコーティング層の露光領域と、非露光領域との間における溶解度の相違を造り、又は向上させるために、露光後にベークし、その後、レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。

【0039】

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物を用いて極端紫外光による超微細加工を行えば、100nm以細、特に50nm以細の孤立ライン、ライン/スペース(L/S)=1/1、ホール等のパターンを、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。これにより、ULSI等の半導体の性能を飛躍的に向上させることができる。

【0040】

【実施例】

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、基材の平均直径は、上記の方法により求めた。

【0041】

実施例 1

[フォトレジスト基材]

レゾルシノールのメタノール溶液に、等モル量のアセトアルデヒドを加え、次いで、濃塩酸 3 当量を徐々に加えた後、3 時間、75℃で加熱攪拌した。冷却後、濾別、純水洗浄、乾燥することにより、上記式 (15) の R の全てが水素原子であるカリックスー [4] -レゾルシナレンを製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は 0.88 nm であり、室温下でアモルファス状態であった。

【0042】

実施例 2

[フォトレジスト基材]

実施例 1 で得られたカリックスー [4] -レゾルシナレン 1 当量、1, 2-ジヒドロピラン 1.2 当量 (フェノール性水酸基基準) のアセトン溶液に、p-トルエンスルホン酸を触媒量加え、加熱還流下、3 時間攪拌した。冷却後、水を加えて沈殿物を得た。これを濾別し、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、上記式 (15) の R の全てが 1-テトラヒドロピラニル基であるカリックスー [4] -レゾルシナレン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は 1.16 nm であり、室温下でアモルファス状態であった。

【0043】

実施例 3

[フォトレジスト基材]

実施例 2 において、1, 2-ジヒドロピランの量を 1/2 当量 (フェノール性水酸基基準) とした以外は、実施例 2 と同様の方法により、上記式 (15) の R の 50% がテトラヒドロピラニル基であり、50% が水素原子であるカリックスー [4] -レゾルシナレン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は 1.04 nm であり、室温下でアモルファス状態であった。

【0044】

実施例 4

[フォトレジスト基材]

実施例 1 で得られたカリックスー [4] - レゾルシナレン 1 当量、tert-ブチルプロモアセテート 1/3 当量 (フェノール性水酸基基準)、18-crown-6 触媒量、炭酸カリウム過剰量のアセトン懸濁液を、加熱還流下、5 時間攪拌した。冷却後、水を加えて沈殿物を得た。これを濾別し、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、上記式 (15) の R の 25% が tert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、75% が水素原子であるカリックスー [4] - レゾルシナレン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は 0.99 nm であり、室温下でアモルファス状態であった。

【0045】

実施例 5

[フォトレジスト基材]

1, 3, 5-トリヒドロキシアダマンタン 1 当量のテトラヒドロフラン溶液に対して、3.5 当量 (脂肪族性水酸基基準) の水素化ナトリウムを徐々に加えた後、3.5 当量 (脂肪族性水酸基基準) の 4-ブロモフェニルアセテートを添加し、加熱還流下、5 時間攪拌した。冷却後、希塩酸を徐々に加えて酸性水溶液とした後、再度、加熱還流下、1 時間攪拌した。得られた沈殿物を濾別し、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、上記式 (3) の Ar の全てが 4-ヒドロキシフェニル基であるアダマンタン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は 0.83 nm であり、室温下でアモルファス状態であった。

【0046】

実施例 6

[フォトレジスト基材]

1, 3-ジヒドロキシアダマンタンのテトラヒドロフラン溶液に対して、等モル量の水素化ナトリウムと、等モル量の 4-ブロモフェニルアセテートの混合物

を徐々に添加し、加熱還流下、5時間攪拌した。冷却後、純水を加えて得られる沈殿物を濾別し、純水で洗浄することにより、未反応の1, 3-ジヒドロキシアダマンタン、1-(4'-アセトキシフェニルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタン、1, 3-ジ(4'-アセトキシフェニルオキシ)アダマンタンからなる1:2:1の混合物を得た。この混合物を精製することにより、1-(4'-アセトキシフェニルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタンを得た。このテトラヒドロフラン溶液に対し、1当量(脂肪族性水酸基基準)の水素化ナトリウムを徐々に添加した後、1/3当量(脂肪族性水酸基基準)の1, 3, 5-トリプロモベンゼンを添加し、さらに加熱還流下、5時間攪拌した。冷却後、希塩酸を徐々に加えて酸性水溶液とした後、再度、加熱還流下、1時間攪拌した。得られた沈殿物を濾別し、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、上記式(11)のArの全てが4-ヒドロキシフェニル基であるアダマンタン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は1.03nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

【0047】

比較例1

[フォトレジスト基材]

市販のポリヒドロキシスチレン(重量平均分子量10,000、分子量分布1.1)をフォトレジスト基材とした。この基材は、室温下でアモルファス状態であったが、その平均直径は2.33nmであった。

【0048】

実施例7

[フォトレジスト組成物]

実施例1で製造した基材100重量部、ジ(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムオルトトリフルオロメチルスルホネート(光酸発生剤)2重量部、及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩(塩基)0.2重量部からなる固形分を、その割合が5重量%となるように、乳酸エチル(溶媒)に溶解し、フォトレジスト溶液(フォトレジスト組成物)を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウェーハ上にスピンコートし、加熱減圧乾燥することにより、膜厚11

0 nmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、極端紫外光露光装置を用い、パターンニング試験用フォトマスクを通して極端紫外光を照射した。その後、110℃でベークし、0.25N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、作製された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【0049】

実施例8～12

〔フォトレジスト組成物〕

実施例7において、基材として、実施例2～4で製造したカリックスー〔4〕ーレゾルシナレン誘導体（実施例8～10）、又は実施例5及び6で製造したアダマンタン誘導体（実施例11及び12）を使用した以外は、実施例7と同様に実施した。その結果、いずれの場合も、作製された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【0050】

比較例2

〔フォトレジスト組成物〕

実施例7において、基材として、比較例1のポリヒドロキシシスチレンを使用した以外は、実施例7と同様に実施した。その結果、作製された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されなかったが、ラインエッジラフネス平均値が4 nmと測定され、良好とはいえないパターンが得られた。

【0051】

【発明の効果】

本発明によれば、極端紫外光による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することができる。

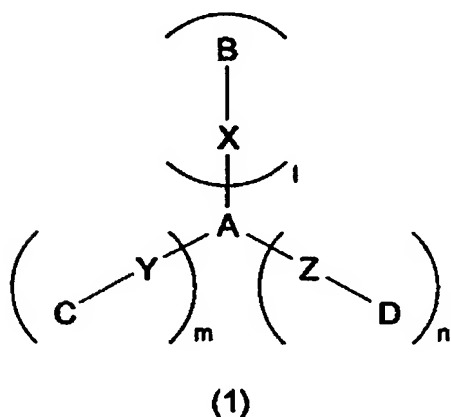
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極端紫外光による超微細加工が可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。

【化1】



[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これらを同時に含む有機基、これらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B～Dは、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、これらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これらを同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X～Zは、単結合又はエーテル結合であり、1～nは、1+m+n≥1を満たす0～5の整数であり、A～Dは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでもよい。]

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 0 1 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社